

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CÁC TẠP CHẤT ĐẤT HIẾM TRONG SẢN PHẨM ĐẤT HIẾM CÓ ĐỘ TINH KHIẾT CAO

Trần Hoàng Mai, Nguyễn Phương Thoa, Đoàn Thị Mơ, Lê Bá Thuận

Viện Công nghệ xạ hiếm-48 Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội

tranhoangmai.khtn@gmail.com

Tóm tắt: Các sản phẩm đất hiếm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp công nghệ cao như hạt nhân, quang học, laze, nam châm, chất huỳnh quang, gốm cao cấp v.v. Những sản phẩm này được chế tạo từ những nguyên liệu là hợp chất đất hiếm có độ tinh khiết cao về phương diện tạp chất đất hiếm và không đất hiếm. Hiện nay, có một số phương pháp để đánh giá độ tinh khiết của sản phẩm như quang phổ phát xạ plasma cảm ứng ICP-OES, khối phổ plasma cảm ứng ICP-MS, phương pháp kích hoạt neutron NAA, v.v. Bài viết tổng quan các phương pháp hiện đại được áp dụng xác định các tạp chất đất hiếm và một số kết quả nghiên cứu bước đầu áp dụng phương pháp ICP-OES ở Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ đất hiếm, Viện Công nghệ xạ hiếm nhằm xác định tạp chất đất hiếm trong các sản phẩm phân chia tinh chế đất hiếm như lantan, gadolini và neodim.

Từ khóa: *xác định tạp chất trong đất hiếm tinh khiết cao, ICP-OES, ICP-MS, Neodym, Lantan, Gadolini*

I. MỞ ĐẦU

Đất hiếm (REEs) và các sản phẩm đất hiếm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp công nghệ cao như: hạt nhân, quang học, laze, nam châm, gốm cao cấp v.v. Mỗi nguyên tố có giá trị và ứng dụng khác nhau. Praseodym (Pr), neodim (Nd), samari (Sm) và dysprosi (Dy) được dùng trong nam châm vĩnh cửu. Terbi (Tb), ceri (Ce), lanthan (La), europi (Eu), ytri (Y) là thành phần của chất huỳnh quang, màn hình rada. Các nhà sản xuất có thể cung cấp các sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết lên đến 99,9999%, trong đó lượng vết các tạp chất chỉ cỡ pg/g [1]. Độ tinh khiết của vật liệu nói chung và của sản phẩm đất hiếm nói riêng có thể được phân loại dựa trên sự có mặt nhiều hay ít của tạp chất dạng kim loại hoặc tổng tạp chất. Tổng tạp chất bao gồm tạp chất dạng kim loại, không kim loại, anion, oxit và cặn [1]. Vì vậy, độ tinh khiết của vật liệu chỉ tính đến sự có mặt của tạp chất kim loại có thể cao hơn nhiều so với khi tính đến tổng tạp chất. Đối với các sản phẩm đất hiếm, sự có mặt của tạp chất đất hiếm và không đất hiếm trong các vật liệu này thường ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của sản phẩm cuối cùng và giá thành của những sản phẩm này phụ thuộc rất nhiều vào độ tinh khiết [1]. Vì vậy, lượng tạp chất trong các sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao cần được kiểm soát chặt chẽ và cẩn thận. Bài viết tổng quan phương pháp ICP-MS và ICP-OES xác định các tạp chất đất hiếm trong các sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao và một số kết quả nghiên cứu bước đầu áp dụng phương pháp ICP-OES ở Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ đất hiếm, Viện Công nghệ xạ hiếm nhằm xác định trực tiếp các tạp chất đất hiếm trong các sản phẩm phân chia tinh chế đất hiếm như lantan, gadolini và neodim, không qua tách và làm giàu.

II. THIẾT BỊ, HÓA CHẤT, DỤNG CỤ

- Máy quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-OES), Horiba, Ultima2 (Pháp), độ phân giải quang học < 5 pm (160-390 nm) và <10 pm (390 - 800 nm).
- Dung dịch chuẩn các nguyên tố đất hiếm (REEs) PA, Merck, 1000 mg/l.
- Dung dịch gadolini, lantan, neodim 5,0 g/L (PA).
- Axit nitric HNO₃ PA d = 1,42 g/ml.
- Thiết bị và dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường khác.

III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tổng quan về phương pháp phân tích tạp chất đất hiếm trong sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao

Hiện nay, có một số phương pháp được sử dụng để xác định tạp chất nói chung và tạp chất đất hiếm nói riêng trong các sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao như quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-OES), khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS), phương pháp kích hoạt neutron (NAA), v.v [1]. NAA có độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp nhưng kỹ thuật này chỉ xác định được đồng thời một số đất hiếm do ảnh hưởng của nền và các tương tác khác [1]. NAA cũng yêu cầu về thiết bị đặc biệt như cần có nguồn neutron, đồng thời tạo ra chất thải có tính phóng xạ ở mức độ thấp, tốn nhiều thời gian phân tích và chi phí vận hành cao nên không phù hợp cho hoạt động phân tích thường ngày [1]. ICP-MS và ICP-OES là hai kỹ thuật phân tích có nhiều ưu điểm như giới hạn phát hiện thấp, khoảng tuyến tính rộng cho phép xác định các nguyên tố lượng vết và nguyên tố chính trong mẫu; độ ổn định cao và có khả năng phân tích đồng thời nhiều nguyên tố [1]. Vì vậy, hai phương pháp này phù hợp để xác định các tạp chất đất hiếm trong các sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao. Các tạp chất được xác định trực tiếp hoặc kết hợp các kỹ thuật tách và làm giàu trước khi đo ICP-MS hoặc ICP-OES. Việc xác định lượng vết tạp chất đất hiếm trong các sản phẩm đất hiếm tinh khiết cao thường gặp khó khăn do xảy ra những tương tác trong phổ phát xạ đối với phương pháp ICP-OES và những tương tác trong phổ khối lượng đối với phương pháp ICP-MS. Điều đáng xem xét ở đây đó là sự khác biệt lớn về nồng độ giữa nền mẫu và lượng vết tạp chất đất hiếm thường dẫn đến giảm hoặc triệt tiêu tín hiệu chất phân tích, do đó kết quả cuối cùng đưa ra thường không chính xác [1-2]. Do đó, không có nhiều nghiên cứu xác định trực tiếp tạp chất đất hiếm trong sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao. Các báo cáo đã phân sử dụng các kỹ thuật tách và làm giàu khác nhau như sắc ký trao đổi ion, sắc ký lỏng, chiết dung môi, bổ chính nền, thêm chất nội chuẩn và pha loãng mẫu tới nồng độ thích hợp v.v để giảm hoặc loại bỏ ảnh hưởng của nền, đồng thời làm giàu chất phân tích trước khi đo ICP-MS hoặc ICP-OES [1-2]. Tuy nhiên, do phương pháp ICP-MS có giới hạn phát hiện thấp hơn (cỡ pg/g) so với phương pháp ICP-OES (cỡ $\mu\text{g/g}$) nên các ứng dụng và nghiên cứu sử dụng ICP-MS làm công cụ phân tích xác định lượng vết tạp chất đất hiếm trong các sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao cũng nhiều hơn, mặc dù chi phí của kỹ thuật này cao hơn ICP-OES.

3.1.1. Phương pháp ICP-MS

Trong phương pháp phổ khối ICP-MS, tương tác xảy ra trong plasma khi xác định lượng vết các tạp chất đất hiếm nhóm trung và nhóm nặng trong nền oxit của đất hiếm nhẹ có thể hình thành dạng đa nguyên tử, có cùng số khối (m/z) với chất phân tích dẫn đến sự chồng chập phổ gây ảnh hưởng tới quá trình phân tích [2]. Ví dụ các mono oxit đất hiếm $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$, $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$, $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$ có cùng số khối với lần lượt $^{156}\text{Gd}^+$, $^{157}\text{Gd}^+$, ^{175}Lu , phân tích lượng vết đất hiếm trong Nd_2O_3 có độ tinh khiết cao thì $^{145}\text{Nd}^{16}\text{OH}_2^+$ và $^{146}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$ chồng chập với đồng vị $^{163}\text{Dy}^+$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ chồng chập với đồng vị $^{159}\text{Tb}^+$ và $^{148}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$ chồng chập với đồng vị $^{165}\text{Ho}^+$ [3]. Các dạng đa nguyên tử $\text{REO}(\text{H})^+$, RE^+ , REO^+ (RE là nguyên tố đất hiếm) đã được đề cập đến trong nghiên cứu của Man He và cộng sự khi xác định lượng vết các tạp chất đất hiếm trong Nd [2]. Nd là nguyên tố nhóm nhẹ, với bảy đồng vị nên tương tác tạo ra bởi nền Nd lên các đất hiếm khác khá phức tạp. Để hạn chế những ảnh hưởng này, các thông số ICP-MS như khí mang, năng lượng cao tần... đã được khảo sát, tìm ra mối liên hệ giữa tỉ lệ tạo thành $\text{REO}(\text{H})^+/\text{RE}^+$ và chiều dài liên kết của oxit đất hiếm tương ứng nhằm đưa ra công thức hiệu chuẩn đối với việc định lượng những nguyên tố bị ảnh hưởng rất mạnh bởi nền Nd là Ho và Tb [2]. Các nguyên tố còn lại được xác định bằng phương pháp ngoại chuẩn và thêm chuẩn [2]. Trong một nghiên cứu khác, Man He và cộng sự đã phát triển phương pháp chỉ sử dụng một chuỗi tiêu chuẩn để xác định lượng vết tạp chất đất hiếm trong các oxit đất hiếm khác nhau như Yb_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Dy_2O_3 [4]. Phương pháp có ưu điểm đơn giản, nhanh, nhạy và yêu cầu một lượng nhỏ mẫu, không cần dùng nội chuẩn, không cần bổ chính nền [4]. Giới

hạn phát hiện của phương pháp đối với các REE nằm trong khoảng 1-21 ng/L[4]. Thiết bị ICP-QQQ, model Agilent 8800 Triple Quadrupole đã được Juane Song và các cộng sự sử dụng để xác định lượng vết các nguyên tố đất hiếm trong mẫu Nd_2O_3 có độ tinh khiết cao 99,999% [3]. Thiết bị ba lần tứ cực này cho phép trong chế độ MS/MS, tương tác nền Nd được loại bỏ hoàn toàn một cách hiệu quả [3]. Rhodi (Rh) và rheni (Re) được sử dụng làm chất nội chuẩn nhằm hiệu chuẩn các ảnh hưởng vật lý và ảnh hưởng hóa học đến độ chính xác của kết quả [3]. Vì vậy, 13 tạp chất đất hiếm đã được xác định. Hiệu suất thu hồi đối với mẫu thêm 0,5 ppb trên nền mẫu Nd_2O_3 500ppm nằm trong khoảng 90-100%, với độ lệch chuẩn tương đối RSD <5% [3]. Thiết bị này cũng được sử dụng để xác định các tạp chất đất hiếm trong hai vật liệu tinh khiết khác là Sm_2O_3 và Gd_2O_3 [5]. Lượng vết tạp chất đất hiếm trong Er_2O_3 tinh khiết cao 99,999-99,9999% đã được xác định trực tiếp bằng ICP-MS phân giải cao [6]. Việc sử dụng khối phổ phân giải cao cho phép hạn chế hoặc loại bỏ ảnh hưởng của nhiễu phổ do giao thoa khối lượng. Tương tác chồng chập phổ do ảnh hưởng của nền Er lên các chất phân tích xung quanh ^{165}Ho và ^{169}Tm đã được loại bỏ bằng cách điều chỉnh độ phân giải từ 0,7amu xuống 0,3 amu [6]. Ảnh hưởng của nền Er lên các peak tín hiệu tạp chất đất hiếm được hiệu chỉnh bằng cách sử dụng nội chuẩn In [6]. Giới hạn định lượng LOQ của các tạp chất đất hiếm nằm trong khoảng 0,0090-0,025 $\mu\text{g/g}$, với hiệu suất thu hồi của mẫu thêm là 90,3-107 % [6]. Hiện nay, bên cạnh việc xác định trực tiếp thì các nghiên cứu đa phần thường sử dụng kỹ thuật tách và làm giàu như sắc ký trao đổi ion, sắc ký lỏng, chiết dung môi .v.v. kết hợp với ICP-MS nhằm tách nền ra khỏi chất phân tích trước khi định lượng [1]. Điều này góp phần hạn chế ảnh hưởng của nền đến kết quả phân tích. Nhiều oxit đất hiếm tinh khiết cao khác nhau như Yb_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 đã được xác định theo cách thức này [1,7-9]. W.R. Pedreira và cộng sự đã phát triển phương pháp định lượng vết tạp chất đất hiếm trong các nền đất hiếm tinh khiết (>99,9%) Nd, Sm, Pr kết hợp sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC và ICP-MS, sử dụng phương pháp gradient nồng độ [7-9]. Hiệu suất thu hồi nằm trong khoảng 85%-100% đối với REEs khác nhau [7-9]. Độ lệch chuẩn tương đối <5% (n=5)[7-9]. Trong một nghiên cứu khác, dựa vào đặc tính của 2-ethylhexyl hydro-2-ethylhexylphosphonat, nền Ce hóa trị 4 đã được phân tách ra khỏi các ion đất hiếm hóa trị 3 còn lại dùng kỹ thuật chiết dung môi trước khi định lượng bằng ICP-MS [10]. Sau khi loại bỏ nền, tương tác đa nguyên tử trong ICP-MS là không đáng kể [10]. Hơn 99,5% nền Ce đã được loại bỏ với hiệu suất thu hồi 14 REEs nằm trong khoảng 94-102% đối với mẫu thêm [10]. Giới hạn định lượng trên mẫu ceri oxit là 0,02-0,09 $\mu\text{g/g}$ [10]. Tác giả Viet Hung Nguyen đã phát triển phương pháp xác định độ tinh khiết của dung dịch chuẩn Yb, Eu và oxit Yb_2O_3 tinh khiết cao sử dụng ICP-MS kết nối với HPLC để tách online các tạp chất đất hiếm [1]. Trong các đồng vị của các nguyên tố đất hiếm thì Lu bị ảnh hưởng bởi nền Yb và Tm bị ảnh hưởng bởi nền Eu [1]. Công trình đã dùng hai hệ thống phân tách khác nhau là sắc ký cation và sắc ký chiết [1]. Sắc ký chiết đã xác định được Yb, sử dụng chương trình gradient trong hệ thống HNO_3 -di-(2-ethylhexyl)phosphoric axit, trước khi định lượng bằng ICP-MS, trong khi các tạp chất đất hiếm còn lại chỉ cần dùng ICP-MS [1]. Độ tinh khiết của dung dịch chuẩn Yb và oxit Yb_2O_3 là >99,99% [1]. Chương trình gradient này cũng tách được Tm trong dung dịch chuẩn Eu [1]. Độ tinh khiết của dung dịch chuẩn Eu là >99,99% [1].

3.1.2. Phương pháp ICP-OES

Các nguyên tố hóa học nói chung và các nguyên tố đất hiếm (REEs) nói riêng có rất nhiều vạch phổ phát xạ. Nếu chỉ tính các vạch phổ phát xạ có cường độ tương đối từ 400 trở lên, REEs có tới hàng trăm vạch. Do các nguyên tố này có những tính chất tương tự nhau, khiến cho việc xác định chúng trở nên khá khó khăn. Đặc biệt, khi xác định các tạp chất đất hiếm trong các sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao bằng phương pháp ICP-OES thì không chỉ xảy ra tương tác lẫn nhau giữa các tạp chất mà còn xảy ra tương tác rất mạnh với nền nên việc định lượng càng phức tạp. Những tương tác này đã được tính toán trong nhiều công trình về tương tác phổ khi xác định lượng vết các nguyên tố đất hiếm trong nền đất hiếm tinh khiết (Pr, Sm, Eu, Lu, Y, Gd, Er, Yb, Tb, Dy, Ho, Tm, Ce, Nd, La) bằng phương pháp ICP-OES [11-17]. Để hiệu chỉnh những tương tác này, Luís Cláudio de Oliveira và cộng sự đã sử dụng nền Gd, tối ưu các thông số phân tích, lựa chọn nhóm các bước sóng phù hợp nhất, đánh

giá và hiệu chuẩn tương tác khi xác định trực tiếp các nguyên tố đất hiếm trong nền Gd tinh khiết cao bằng ICP-OES [18]. Các tác giả đã xác định được các tạp chất đất hiếm Eu, Sm, Tb, Yb, Dy, với hiệu suất thu hồi đối với mẫu thêm nằm trong khoảng 95-109%, hệ số biến thiên <5% (n=10) [18]. Tương tự như trên, các kỹ thuật tách và làm giàu cũng được sử dụng kết hợp với ICP-OES để làm tăng hiệu quả phân tích trong các nghiên cứu. Quy trình tách Dy, Eu, Sm và một số tạp chất không đất hiếm khác (Ag, B, Cd) ra khỏi nền Gd trước khi phân tích đã được phát triển [19]. Tương tác phổ với nền Gd lên các nguyên tố được hạn chế bằng cách sử dụng sắc ký chiết với 2-ethylhexyl phosphonic axit mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A) là pha động và XAD-16 là pha tĩnh [19]. Giới hạn định lượng của các nguyên tố là 0,6-3,0 ng/mL, hiệu suất thu hồi của Eu, Gd, Sm nằm trong khoảng 100-102% [19]. Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) đã được sử dụng kết hợp với ICP-OES, làm công cụ tách nền La trước khi phân tích các tạp chất đất hiếm trong một nghiên cứu của Qin SHUAI và cộng sự [20]. Các tác giả đã sử dụng nhựa 2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexylphosphonate (P507) làm pha tĩnh, axit nitric HNO₃ làm pha động [20]. Giới hạn phát hiện của 14 nguyên tố đất hiếm nằm trong khoảng 0,8 ng/ml (Yb) đến 48 ng/ml (Ce), hiệu suất thu hồi từ 90-110% [20].

3.2. Kết quả nghiên cứu xác định tạp chất đất hiếm trong các sản phẩm La, Gd, Nd tại Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao công nghệ đất hiếm [21-22]

3.2.1. Lựa chọn bước sóng phân tích

Sử dụng phần mềm mô phỏng Master để lựa chọn các bước sóng đối với từng nguyên tố trước khi ghi phổ trên nền giả định La, Gd, Nd tinh khiết cao. Mỗi nguyên tố lựa chọn 5 bước sóng. Tiêu chí lựa chọn là vạch phổ nhạy nhất, giới hạn phát hiện nhỏ nhất, ít bị ảnh hưởng bởi nền và ít bị ảnh hưởng lẫn nhau nhất. Kết quả bước sóng tối ưu xác định các tạp chất đất hiếm trong sản phẩm lantan, gadolini, neodym tinh khiết cao được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Bước sóng tối ưu xác định REEs trong lantan, gadolini, neodym tinh khiết cao

Ng. tố	Nền La λ (nm)	Nền Gd λ (nm)	Nền Nd λ (nm)	Ng. tố	Nền La λ (nm)	Nền Gd λ (nm)	Nền Nd λ (nm)	Ng. tố	Nền La λ (nm)	Nền Gd λ (nm)	Nền Nd λ (nm)
Ce	418,660	418,660	456,236	Gd	310,050		310,050	Tm	313,126	313,126	317,281
Pr	422,293	417,939	525,974	Tb	350,917	356,174	350,917	Yb	222,246	289,138	218,569
Nd	406,109	415,608		Dy	340,780	353,602	340,780	Lu	291,139	547,699	219,554
Sm	332,118	388,529	323,964	Ho	345,600	345,600	297,300	Sc	335,373	361,384	256,023
Eu	272,778	381,966	272,778	Er	337,271	369,265	282,019	Y	324,228	371,030	324,228
				La		379,083	387,163				

Như đã trình bày ở trên, trong sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao thì nền mẫu có thể gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất. Vì vậy, để xác định ảnh hưởng của nền lantan, gadolini, lên các bước sóng đã chọn một cách định lượng, hệ số ảnh hưởng được tính theo công thức sau:

$$\frac{S_i}{S_a} = \frac{I_{\lambda i}/C_i}{I_{\lambda a}/C_a} \quad (1)$$

S_i, S_a : Độ nhạy của nguyên tố ảnh hưởng i , chất phân tích a ;

$I_{\lambda i}, I_{\lambda a}$: cường độ vạch phát xạ của nguyên tố ảnh hưởng i , chất phân tích a tại bước sóng λ ;

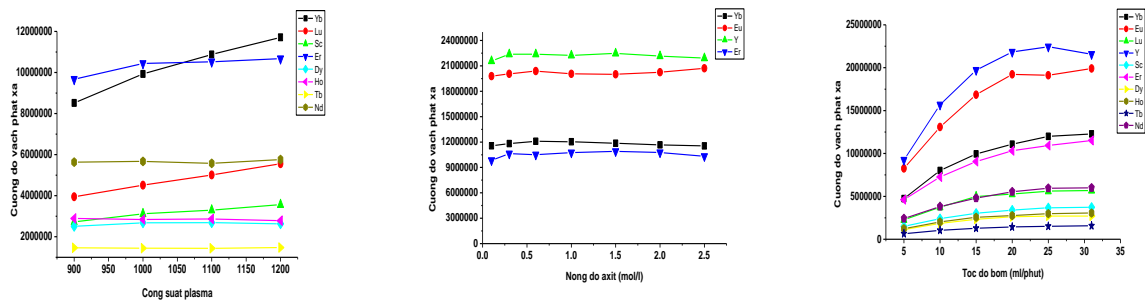
C_i, C_a : Nồng độ của nguyên tố ảnh hưởng i và chất phân tích a .

Hệ số S_i/S_a càng gần giá trị 0 thì ảnh hưởng của nguyên tố i lên bước sóng phân tích của a càng nhỏ. Hệ số $S_i/S_a < 5\%$ thì nguyên tố ảnh hưởng i không ảnh hưởng lên nguyên tố phân tích a . Theo công thức (1), hệ số ảnh hưởng của lantan lên các vạch phổ của các tạp chất đất hiếm nằm trong khoảng 0,000% - 0,002%. Hệ số ảnh hưởng của gadolini lên các vạch phổ của các tạp chất đất hiếm nằm trong khoảng 0,000% - 0,048%. Các giá trị này đều < 5% do đó, nền lantan, gadolini đều không ảnh hưởng đến các bước sóng đã chọn. Như vậy, các bước sóng được trình bày trong bảng 1 là phù hợp để định lượng trong nền lantan, gadolini tinh khiết cao. Đối với sản phẩm neodym tinh khiết cao, để kiểm tra ảnh hưởng của

neodym đến tạp chất đất hiếm, phổ của dung dịch có nồng độ neodym tương tự mẫu thực được ghi tại tất cả các bước sóng đã chọn. Kết quả cho thấy, bước sóng đã chọn trong bảng 1 hầu như không bị ảnh hưởng bởi các vạch phổ của nền neodym. Vì vậy, bước đầu có thể sử dụng những bước sóng này để xác định các tạp chất đất hiếm trong neodym tinh khiết cao.

3.2.2. Xác định điều kiện đo tối ưu

Điều kiện đo tối ưu được xác định qua các thông số như công suất plasma, tốc độ bơm mẫu, nồng độ axit. Hình 1 trình bày ảnh hưởng của công suất plasma, nồng độ axit, tốc độ bơm tới cường độ phát xạ các vạch phổ đã chọn.



Hình 1. Ảnh hưởng của công suất plasma, nồng độ axit, tốc độ bơm tới cường độ phát xạ

Theo đó, khi công suất plasma tăng dần từ 900 w tới 1200 w thì cường độ phát xạ cũng tăng dần và đạt cực đại tại giá trị 1200 w. Do đó, công suất plasma tối ưu được lựa chọn là 1200W nhằm đảm bảo độ nhạy cho tất cả các nguyên tố đất hiếm. Để xét ảnh hưởng của axit tới cường độ phát xạ, nồng độ axit HNO₃ được thay đổi từ 0,1 mol/l-2,5 mol/l. Theo hình 1 cho thấy, trong khoảng nồng độ từ 0,6 mol/l-1,0 mol/l, cường độ phát xạ của vạch phổ các tạp chất đất hiếm đạt cao nhất và ổn định. Vì vậy, nhằm vừa đáp ứng yêu cầu cường độ cao, vừa tiết kiệm chi phí, nồng độ axit HNO₃ 0,6 mol/l được chọn. Có sự thay đổi cường độ phát xạ rõ rệt theo hướng tăng dần đối với các nguyên tố đất hiếm khi tốc độ bơm thay đổi từ 5,0 ml/phút tới 31,0 ml/phút. Tại tốc độ bơm 20 ml/phút cường độ vạch phát xạ của nguyên tố đất hiếm đạt cực đại và hầu như không đổi so với khi sử dụng tốc độ bơm 31,0 ml/phút. Vậy nên, tốc độ bơm tối ưu là 20 ml/phút. Nghiên cứu đã chỉ ra điều kiện đo tối ưu các tạp chất đất hiếm trên sản phẩm lantan, gadolini, neodym tinh khiết cao như sau: công suất plasma 1200 W, tốc độ bơm 20 ml/phút, nồng độ axit HNO₃ 0,6 mol/l.

3.2.3. Xác định giá trị sử dụng của phương pháp đối với nền mẫu lantan, gadolini

Đối với sản phẩm lantan, giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) đối với 15 tạp chất đất hiếm nằm trong khoảng 0,5 mg/kg (Ho) -3,82 mg/kg (Sm), giới hạn định lượng nằm trong khoảng 1,6 mg/kg-12,16 mg/kg. Đối với gadolini, giới hạn phát hiện (LOD) đối với 15 tạp chất đất hiếm nằm trong khoảng 0,002 mg/l (Yb)- 0,073 mg/l (Sm), giới hạn định lượng nằm trong khoảng 0,005 mg/l - 0,244 mg/l (bảng 2).

Bảng 2. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng trên nền mẫu lantan, gadolini

Ng. tố	Nền La MDL (mg/kg)	Nền La LOQ (mg/kg)	Nền Gd LOD (mg/l)	Nền Gd LOQ (mg/l)	Ng. tố	Nền La MDL (mg/kg)	Nền La LOQ (mg/kg)	Nền Gd LOD (mg/l)	Nền Gd LOQ (mg/l)	Ng. tố	Nền La MDL (mg/kg)	Nền La LOQ (mg/kg)	Nền Gd LOD (mg/l)	Nền Gd LOQ (mg/l)
Ce	2,02	6,42	0,020	0,066	Gd	3,16	10,07			Tm	1,22	3,89	0,027	0,089
Pr	3,81	12,13	0,046	0,152	Tb	2,79	8,87	0,039	0,131	Yb	2,34	7,44	0,002	0,005
Nd	3,15	10,04	0,035	0,116	Dy	1,76	5,59	0,033	0,110	Lu	2,57	8,18	0,009	0,030
Sm	3,82	12,16	0,073	0,244	Ho	0,50	1,60	0,036	0,120	Sc	3,22	10,25	0,005	0,018
Eu	1,72	5,48	0,047	0,158	Er	2,63	8,36	0,035	0,115	Y	1,49	4,76	0,026	0,088
					La			0,035	0,117					

Sai số tương đối giữa nồng độ biết trước và nồng độ tìm được của REEs trong mẫu nhân tạo (nền La 5g/L, Gd 5g/L, nồng độ REEs 0,8 mg/L) nằm trong khoảng 0,1 % - 5,1 %. Độ thu hồi các tạp chất đất hiếm nằm trong khoảng 80,0% - 93,5 % đối với nền La thấp hơn so

với độ thu hồi 90,0 % - 108,8 % trên nền Gd. Kết quả độ lệch chuẩn tương đối và độ thu hồi được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Độ lệch chuẩn tương đối và độ thu hồi trên nền mẫu lantan, gadolini

Ng. tố	Nền La Sai số tương đối (%)	Nền La Độ thu hồi (%)	Nền Gd Sai số tương đối (%)	Nền Gd Độ thu hồi (%)	Ng. tố	Nền La Sai số tương đối (%)	Nền La Độ thu hồi (%)	Nền Gd Sai số tương đối (%)	Nền Gd Độ thu hồi (%)	Ng.tố	Nền La Sai số tương đối (%)	Nền La Độ thu hồi (%)	Nền Gd Sai số tương đối (%)	Nền Gd Độ thu hồi (%)
Ce	1,6	90,0	5,0	108,2	Gd	2,4	89,5			Tm	5,1	80,8	1,3	99,8
Pr	3,9	93,5	0,6	90,0	Tb	0,9	80,3	-5,0	107,6	Yb	0,5	80,0	-4,3	108,2
Nd	3,6	90,0	-5,1	98,8	Dy	2,9	83,3	3,3	103,6	Lu	0,6	85,8	2,1	105,6
Sm	3,8	93,0	-3,9	102,4	Ho	4,4	88,8	0,6	102,4	Sc	0,5	80,0	0,1	108,8
Eu	0,1	82,9	1,1	107,0	Er	2,1	81,1	-3,4	101,0	Y	4,8	80,6	0,1	107,4
					La			3,9	104,8					

Nguyên nhân của sự khác nhau này là vì trên nền La, việc xác định độ thu hồi được thực hiện trên mẫu lantan oxit dạng rắn, trong khi trên nền Gd do điều kiện không cho phép, việc này được thực hiện trên mẫu gadolini dạng lỏng. Tuy nhiên, độ thu hồi trên vẫn nằm trong phạm vi cho phép. Do vậy, hai phương pháp có độ đúng tốt, đáp ứng được yêu cầu phân tích các tạp chất đất hiếm trong sản phẩm lantan, gadolini có độ tinh khiết cao.

3.3. Kết quả phân tích so sánh liên phòng đối với sản phẩm lantan oxit

Các kết quả phân tích 14 tạp chất đất hiếm trong mẫu lantan oxit giữa Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ đất hiếm (RTTC) và Trung tâm Phân tích Thí nghiệm địa chất (ĐCKS) được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Kết quả phân tích so sánh liên phòng đối với sản phẩm lantan oxit

Kí hiệu mẫu	Hàm lượng (mg/kg)													
	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
ĐCKS	668,0	188,0	179,2	220,2	231,5	206,7	171,8	386,7	367,3	330,8	215,6	172,0	181,2	183,8
RTTC	651,3	196,2	187,2	227,0	229,0	190,2	178,3	400,3	387,4	348,5	224,1	168,3	196,2	194,2

Để đánh giá phương pháp phân tích đang nghiên cứu tại RTTC và phương pháp chuẩn tại ĐCKS, cần sử dụng chuẩn t để so sánh từng cặp kết quả. Kết quả theo Minitab 16 như sau: Paired T for ĐCKS - RTTC

	N	Mean	StDev	SE Mean
ĐCKS	14	264,5	137,3	36,7
RTTC	14	269,9	134,9	36,1
Difference	14	-5,39	11,40	3,05

95% CI for mean difference: (-11,97, 1,20)

T-Test of mean difference = 0 (vs not = 0): T-Value = -1,77 P-Value = 0,101

Theo đó, vì Pvalue=0,101>Pα=0,05 nên không có sự khác nhau có ý nghĩa thống kê giữa hai phương pháp, ở độ tin cậy 95%. Vì vậy, kết hợp với kết quả sai số tương đối và độ thu hồi ở trên chứng tỏ phương pháp xác định các tạp chất đất hiếm trong lantan tinh khiết bằng phương pháp ICP-OES có độ tin cậy cao và được áp dụng để định lượng trong sản phẩm lantan tinh khiết 99,9% tại Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ đất hiếm và các đơn vị khác.

IV. KẾT LUẬN

Báo cáo đã tổng quan một số phương pháp phân tích các tạp chất đất hiếm trong sản phẩm đất hiếm có độ tinh khiết cao là NAA, ICP-OES, ICP-MS, đặc biệt tập trung phân tích một số điểm chính yếu về ưu, nhược điểm, tương tác phổ, tương tác nền của ICP-OES và ICP-MS trong các nghiên cứu gần đây. Tạp chất đất hiếm được xác định trực tiếp hoặc sử dụng các kỹ thuật tách, chiết làm giàu khác nhau kết hợp với ICP-OES và ICP-MS. Đồng thời đưa ra một số kết quả nghiên cứu xác định tạp chất đất hiếm trực tiếp trong các sản phẩm phân chia tinh chế đất hiếm lantan, gadolini và neodym bằng ICP-OES tại Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ đất hiếm. Quy trình phân tích trong sản phẩm lantan đã được

hoàn thiện, hai qui trình phân tích trong sản phẩm gadolini và neodym cần tiếp tục được nghiên cứu trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Viet Hung Nguyen, “Development of methods for the determination of rare earth elements as trace impurities in high-purity rare earth oxides and rare earth elements by ICP-MS and HPCL-ICP-MS”, Thesis for the Master’s degree in Chemistry, University of Oslo, 12/2013
2. Man He, Bin Hu, Zucheng Jiang, and Yan Zeng, “Development and Validation Method for the Determination of Rare Earth Impurities in High Purity Neodymium Oxide by ICP-MS”, Atomic Spectroscopy, Volume 25, No.1, 13-20, 2004.
3. Juane Song, Xiang- Cheng Zeng, Dong Yan and Wei-ming Wu, “Routine determination of trace rare earth elements in high purity Nd₂O₃ using the Agilent 8800 ICP-QQQ”, Application note, Agilent Technologies, Inc, 5991-5400EN, 2015.
4. Man He, Bin Hu, Yan Zeng, Zucheng Jiang, “ICP-MS direct determination of trace amounts of rare earth impurities in various rare earth oxides with only one standard series”, Journal of Alloys and Compounds 390, 168-174, 2005.
5. Naoko Sugiyama and Glenn Wood, “Direct measurement of trace rare earth elements (REEs) in high-purity REE oxide using the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS with MS/MS mode”, Application note, Agilent Technologies Inc, 5991-0892EN, 2012.
6. Xinquan et al, “Direct determination of rare earth impurities in high purity erbium oxide dissolved in nitric acid by inductively coupled plasma mass spectrometry”, Analytica Chimica Acta, Volume 555, Issue 1, 57-62, 2006.
7. W.R.Pedreira et al, “Trace amounts of rare earth elements in high purity samariumoxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by HPLC”, Journal of Alloys and Compounds 418, 247-250, 2006.
8. W.R.Pedreira et al, “Determination of trace amounts of rare-earth elements in highlypure neodymium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-SFMS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques”, Journal of Solid State Chemistry, 171, 3-6, 2003.
9. W.R.Pedreira et al, “Determination of trace amounts of rare earth elements in highly purepraseodymium oxide by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography”, Journal of Alloys and Compounds, 323-324, 49-52, 2001.
10. Bing Li, Yan Zhang and Ming Yin, “Determination of Trace Amounts of Rare Earth Elements inHigh-purity Cerium Oxide by Inductively Coupled Plasma Mass SpectrometryAfter Separation by Solvent Extraction”, Journal Analyst, Issue 6, 1997.
11. N. Daskalova, S. Velichkov, N. Krasnobaeva, P. Slavova, “Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry” Part I. Cerium, neodymium and lanthanum matrices, Spectrochim. Acta Part B 47, E1595–E1620, 1992.
12. S. Velichkov, N. Daskalova, P. Slavova, “Spectral interferences in the determination oftraces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matricesby inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, Part II. Praseodymiumand samarium, Spectrochim. Acta Part B 48, E1743–E1789,1993.
13. N. Daskalova, S. Velichkov, P. Slavova, “Spectral interferences in the determination oftraces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matricesby inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, Part III. Europium,Spectrochim. Acta Part B 51, 733–768, 1996.
14. S. Velichkov, E. Kostadinova, N. Daskalova, “Spectral interferences in the determinationof traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rareearth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, PartIV. Lutetium and yttrium.Spectrochim. Acta Part B 53, 1863–1888, 1998.

15. E. Kostadinova, L. Aleksieva, S. Velichkov, N. Daskalova, "Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in "pure" rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", Part V. Gadolinium and Erbium, *Spectrochim. Acta Part B* 55, 689–729, 2000.
16. L. Aleksieva, N. Daskalova, S. Velichkov, "Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in "pure" rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", Part VI. Ytterbium, *Spectrochim. Acta Part B* 57, 1341–1350, 2002.
17. I. Kolibarska, S. Velichkov, N. Daskalova, "Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in "pure" rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part VII. Terbium, Dysprosium, Holmium and Thulium, *Spectrochim. Acta Part B* 63, 603-606, 2008.
18. Luis Cláudio de Oliveira, Ieda de Souza Silva and M Isabel Rucandio, "Rare earth elements determination by icp oes in high purity gadolinium", *International Nuclear Atlantic Conference*, 2009.
19. Kwang-Soon Choi et al, "Separating Ag, B, Cd, Dy, Eu, and Sm in a Gd matrix using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester extraction chromatography for ICP-AES analysis", *Talanta*, volume 71, issue 2, 662-667, 2007.
20. Qin SHUAL et al "Determination of rare earth impurities in high-purity lanthanum oxide using electrothermal vaporization/ICP-AES after HPLC separation", *Analytical sciences*, vol.16, 957-961, 2000.
21. Lê Bá Thuận, Nguyễn Xuân Chiến, Đoàn Thị Mơ, Trần Hoàng Mai, Nguyễn Phương Thoa "Xác định các tạp chất đất hiếm trong lantan tinh khiết bằng quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-OES)", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, tập 23, số 3, 55-61, 2018.
22. Nguyễn Xuân Chiến, Lê Bá Thuận, Đoàn Thị Mơ, Trần Hoàng Mai, Nguyễn Phương Thoa "Xác định các tạp chất đất hiếm trong Gadolini tinh khiết bằng quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-OES)", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, tập 23, số 3, 62-68, 2018.

INVESTIGATION FOR THE DETERMINATION OF RARE EARTH IMPURITIES IN HIGH-PURE RARE EARTH PRODUCTS

Tran Hoang Mai, Nguyen Phuong Thoa, Doan Thi Mo, Le Ba Thuan

Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements- 48 Lang Ha street-Dong Da district Hanoi

tranhoangmai.khtn@gmail.com

Abstract: Rare earth products have been widely used in the high-technological industries such as nuclear, optics, laser, magnet, ceramics etc. These products are made from materials having a high-pure level both non-rare earth elements and rare earth elements impurities. Up to now, there are several methods in order to determine the purity of rare earth products such as inductively coupled plasma optical emission spectrometry ICP-OES, inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS, neutron activation analysis NAA, etc. The modern methods are used to determine rare earth impurities in high-pure rare earth materials will be presented in this report. The results of the determination of rare earth impurities in the high-pure lanthanum, gadolinium and neodymium products conducted in the Rare Earths Research and Technology Transfer Centre, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements using ICP-OES will be reported.

Key words: *Determination of rare earth impurities in high-pure rare earth products, ICP-OES, ICP-MS, Neodymium, Lanthanum, Gadolinium*